

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348160

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

C04B 24/26

C04B 24/22

C04B 28/02

(21)Application number : 2001-158679

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.2001

(72)Inventor : YAMASHITA AKIHIKO

TANAKA HIROMICHI

HIRATA TAKESHI

UNO TORU

ONDA YOSHIYUKI

## (54) CEMENT ADMIXTURE AND CEMENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cement admixture exhibiting a high and stable dispersibility even for different lots of cement and a cement composition using the same.

SOLUTION: The admixture contains, as essential component, polymer (A) containing unsaturated (poly)alkylene glycol ether-based monomer having a 5-8C alkenyl (I), as essential constitution unit, to which a 2-18C oxyalkylene with its average moles of addition of 1-500 is introduced, and a unsaturated carboxylic acid-based monomer (II), as essential constitution unit, and each of (I) and (II) occupies  $\geq$  wt.% of (I)+(II), with I/(I+II) ratio of  $\leq$ 50 mol.%, and a sulfonic acid-based dispersant having sulfonic acid group (B), as essential component, with A/B wt. ratio of 1-99/99-1. The cement composition essentially contains the admixture, cement and water.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP 2002-348160

Patent Applicant: NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.

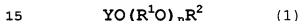
Title of the Invention: CEMENT ADMIXTURE AND CEMENT COMPOSITION

5 [Claims]

[Claim 1] A cement admixture comprising a polymer (A) mentioned below and a sulfonic acid type dispersant (B) containing a sulfonic acid group in the molecule as essential components, and the ratio (% by weight) between the polymer (A) and the sulfonic acid dispersant (B) of 1 to 99/99 to 1.

Polymer (A): The polymer (A) comprises a constituent unit (I) derived from an unsaturated (poly)alkylene glycol ether monomer (a) represented by the formula (1):

[Chemical 1]



(wherein Y represents an alkenyl group containing 5 to 8 carbon atoms;  $\text{R}^2$  represents a hydrogen atom or a hydrocarbon group containing 1 to 30 carbon atoms;  $\text{R}^1\text{O}$  represents one or two or more species of mixtures of an oxyalkylene group containing 2 to 18 carbon atoms; n represents the average molar number of addition of the oxyalkylene group and is a number of 1 to 500) and a constituent unit (II) derived from an unsaturated carboxylic acid monomer (b),

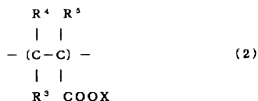
wherein the constituent unit (I) and constituent unit (II) each accounts for 1% by weight or more in the whole constituent units, and the ratio of the constituent unit (I) is 50 mole% or less in the whole constituent units.

[Claim 2] The cement admixture according to Claim 1,

wherein the constituent unit (II) derived from an unsaturated carboxylic acid monomer (b) is represented by the following formula (2).

Formula (2):

[Chemical 2]

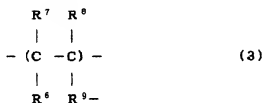


5 (wherein R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> each independently represents a hydrogen atom, a methyl group, or a (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>COOX group; X represents a hydrogen atom, a monovalent metal atom, a divalent metal atom, an ammonium group or an organic amine group; p represents an integer of 0 to 2; and when two COOX groups are present, an  
 10 anhydride may be formed.)

[Claim 3] The cement admixture according to Claim 1 or 2,  
 wherein Y in the above formula (1) is represented by the following formula (3).

15 Formula (3):

[Chemical 3]



20

(wherein R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> each independently represents a hydrogen atom or a methyl group, and R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> are not methyl groups at the same time; R<sup>9</sup> is a coupling point with O(R<sup>1</sup>O)<sub>n</sub>R<sup>2</sup> in the  
 25 above formula (1) and represents -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- or -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-; and the total number of carbon atoms in R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> is 3.)

[Claim 4] The cement admixture according to any of Claims 1 to 3,

30 wherein the sulfonic acid type dispersant (B) containing a sulfonic acid group in the molecule is a compound having an aromatic group.

[Claim 5] The cement composition comprising the cement admixture  
 35 according to any of Claims 1 to 4, cement and water.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-348160

(P2002-348160A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	B 4 G 0 1 2
			E
			H
24/22		24/22	E
28/02		28/02	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)			
(21) 出願番号	特願2001-158679(P2001-158679)	(71) 出願人	000004628
(22) 出願日	平成13年5月28日 (2001.5.28)		株式会社日本触媒
			大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
		(72) 発明者	山下 明彦
			大阪府吹田市西舞塚町5番8号 株式会社
			日本触媒内
		(72) 発明者	田中 宏道
			大阪府吹田市西舞塚町5番8号 株式会社
			日本触媒内
		(72) 発明者	牧田 健
			大阪府吹田市西舞塚町5番8号 株式会社
			日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント混和剤及びセメント組成物

(57) 【要約】

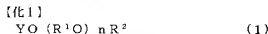
【課題】 高い分散性能を有し、かつ、セメントのロット No. によらず安定した分散性能を発揮する、セメント混和剤及びこれを用いたセメント組成物を提供する。

【解決手段】 炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を導入（オキシアルキレン基の平均付加モル数は1～500）した炭素原子数5～8のアルケニル基を有する不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位（I）と不飽和カルボン酸系単量体由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として含み、かつ、構成単位（I）と構成単位（II）とが各々全構成単位中の1重量%以上を占め、構成単位（I）の占める割合が全構成単位中の50モル%以下である重合体（A）と、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤（B）とを必須成分として含み、かつ、重合体（A）と分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤（B）との比率（重量%）が1～99/99～1であるセメント混和剤、セメント組成物は、前記セメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の重合体 (A) と分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤 (B) とを必須成分として含み、かつ、重合体 (A) とスルホン酸系分散剤 (B) との比率 (重量%) が  $1 \sim 99/99 \sim 1$  であるセメント混和剤。

重合体 (A) : 一般式 (1)

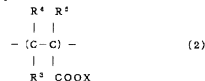


(但し、式中、Y は炭素原子数 5 ～ 8 のアルケニル基を表わし、 $\text{R}^2$  は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基を表わし、 $\text{R}^1 \text{O}$  は炭素原子数 2 ～ 18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物を表わし、n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり  $1 \sim 500$  の数を表わす。) で表される不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構成単位 (1) と不飽和カルボン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (1) とを必須の構成単位として含み、かつ、構成単位 (1) と構成単位 (1) とが各々全構成単位中の 1 重量% 以上を占め、構成単位 (1) の占める割合が全構成単位中の 50 モル% 以下である重合体 (A)

【請求項 2】 不飽和カルボン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (1) が下記一般式 (2) で表わされる請求項 1 に記載のセメント混和剤。

一般式 (2)

【化 2】



(但し、式中  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^2$  はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又は  $(\text{CH}_2)_p \text{COOX}$  基を表わし、X は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基又は有機アミン基を表わし、p は 0 ～ 2 の整数を表わし、COOX 基が 2 個存在する場合は、無水物を形成していても良い。)

【請求項 3】 前記一般式 (1) における Y が下記一般式 (3) で表わされる請求項 1 又は 2 に記載のセメント混和剤。一般式 (3)

【化 3】



(但し、式中  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、且つ  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  と  $\text{R}^8$  とは同時にメチル基となることはなく、 $\text{R}^9$  は前記一般式 (1) において  $\text{O} \{ \text{R}^1 \text{O} \} n \text{R}^2$  との結合点であって

$-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_x-$  又は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  を表わし、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及び  $\text{R}^9$  中の合計炭素原子数は 3 である。)

【請求項 4】 分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤 (B) が、芳香族基を有する化合物である請求項 1 から 3 のいずれかに記載のセメント混和剤。

【請求項 5】 請求項 1 から 4 のいずれかに記載のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含む、セメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セメント混和剤及びこれを用いたセメント組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 セメントに水を添加したセメントペーストや、これに細骨材である砂を混合したモルタル、さらに粗骨材である小石を混合したコンクリートは、各種構造物等に大量に使用されている。そして昨今のコンクリート業界では、コンクリート建造物の耐久性と強度の向上が強く求められており、これを達成するには単位水量の低減が重要な課題になっている。従来から、単位水量を低減するために各種のセメント分散剤の使用が提案されている。

【0003】 各種セメント分散剤のうち、特にポリカルボン酸系のセメント分散剤は、ナフタレン系などのセメント分散剤に比べて高い分散性能を発揮する点で有利であり、例えば、特開昭 57-118058 号公報、特開平 9-142905 号公報等には、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル系単量体とマレイン酸系単量体とを特定の比率で用いて導かれる共重合体を含むセメント分散剤が提案されており、特開平 5-43288 号公報には、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル系単量体と無水マレイン酸との共重合体とリグニンスルホン酸を含むセメント分散剤組成物が提案されているが、これらのセメント分散剤あるいはセメント分散剤組成物においては、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル系単量体の共重合性が低いことから、分散性能が満足できるレベルのものではなかった。

【0004】 一方、上記分散剤より分散性能が優れたセメント分散剤として、例えば、特開平 10-236858 号公報には、上記アリルエーテル系単量体とは異なる構造を有する特定の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体とマレイン酸系単量体との共重合体が提案されている。しかしながら、このような分散性能が優れたセメント分散剤では、低減水準領域において、十分な流動性を得るために必要な添加量が少なくなるため、分散性能の振れが大きくなるといった別の問題、即ち、セメントの銘柄が変わった場合はもちろん、同一銘柄のセメントであってもロット No. (製造工場及び製造年月日) が変わると、セメントに対する分散剤の添加量が同

3

一であっても得られるコンクリートの流動性が変化してしまい、安定した分散性能が得られないという品質管理上の問題が生じてきている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の課題は、高い分散性能を有し、かつ、セメントのロットNo.によらず安定した分散性能を発揮する、セメント混和剤及びこれを用いたセメント組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、特定の炭素原子数のアルケニル基を有する不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体と不飽和カルボン酸系単量体とを共重合させて得られる、分子中にカルボキシ基を有する特定の重合体と、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤とを併用した配合物が、高い分散性能を有し、かつ、セメントのロットNo.によらず安定した分散性能を発揮する高い減水性能を発揮するセメント混和剤として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、下記1)～5)に示す構成からなる。

【0008】1) 下記の重合体(A)と分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤(B)とを必須成分として含み、かつ、重合体(A)とスルホン酸系分散剤(B)との比率(重量%)が1～99/99～1であるセメント混和剤。重合体(A)：一般式(1)

【0009】

【化4】

$YO(R^1O)nR^2$  (1)

【0010】(但し、式中、Yは炭素原子数5～8のアルケニル基を表わし、 $R^2$ は水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わし、 $R^1O$ は炭素原子数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～500の数を表わす。)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)と不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを必須の構成単位として含み、かつ、構成単位(I)と構成単位(II)とが各々全構成単位中の1重量%以上を占め、構成単位(I)の占める割合が全構成単位中の50モル%以下である重合体(A)。

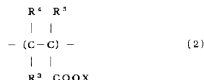
【0011】2) 不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)が下記一般式(2)で表わされる前記1)に記載のセメント混和剤。

【0012】一般式(2)

【0013】

【化5】

4



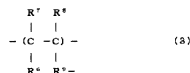
【0014】(但し、式中 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又は $(CH_2)_pCOOX$ 基を表わし、Xは水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基又は有機アミン基を表わし、pは0～2の整数を表わし、COOX基が2個存在する場合は、無水物を形成していても良い。)

3) 前記一般式(1)におけるYが下記一般式(3)で表わされる前記1)又は2)に記載のセメント混和剤。

一般式(3)

【0015】

【化6】



【0016】(但し、式中 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、且つ $R^6$ 、 $R^7$ と $R^8$ とは同時にメチル基となることはなく、 $R^6$ は前記一般式(1)において $O(R^1O)nR^2$ との結合点であって $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を表わし、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^8$ 中の合計炭素原子数は3である。)

4) 分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤(B)が、芳香族基を有する化合物である前記1)から3)のいずれかに記載のセメント混和剤。

【0017】5) 前記1)から4)のいずれかに記載のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含む、セメント組成物。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明によるセメント混和剤は、重合体(A)と分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤(B)とを必須成分とするものである。これをそれぞれ説明する。

【0019】重合体(A)は、前記の一般式(1)で表わされる不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)と不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを必須の構成単位として含む重合体である。尚、重合体(A)は、構成単位(I)及び構成単位(II)を必須の構成単位として含む重合体であるが、後述の単量体(c)由来の構成単位(III)を含むものでもよい。

【0020】重合体(A)において、構成単位(I)と構成単位(II)とが各々全構成単位中の1重量%以上を占め、構成単位(I)の占める割合が全構成単位中の

50モル％以下であることが必要である。構成単位(Ⅰ)の割合が1重量％未満では、重合体(A)に含まれる不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来のオキシアルキレン基の含有量が少なすぎ、他方、構成単位(ⅠⅠ)の割合が1重量％未満では、重合体(A)に含まれる不飽和カルボン酸系単量体(b)由来のカルボキシル基の含有量が少なすぎ、十分な分散性を発揮し得ないこととなる。一方、構成単位(Ⅰ)の占める割合は、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)の重合性が低いことから、分散性の高い重合体(A)を高収率で得るために、全構成単位中の50モル％以下であることが重要である。尚、構成単位(Ⅰ)の占める割合は全構成単位中の1重量％以上が必要であるが、5重量％以上が好ましく、10重量％以上がより好ましく、20重量％以上がさらに好ましく、40重量％以上がとりわけ好ましい。又、重合体(A)における構成単位(Ⅰ)と構成単位(ⅠⅠ)との合計の比率(重量％)としては、重合体(A)全体の50～100重量％が好ましく、70～100重量％がより好ましい。

【0021】重合体(A)において、不飽和カルボン酸系単量体(b)由来のカルボキシル基を有する構成単位(ⅠⅠ)が全構成単位中の1重量％以上を占めることが必要であるが、さらに、重合体(A)に含まれるカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が0.2～5.0の範囲内となる様に、各構成単位の含有比率を設定することが好ましい。該カルボキシル基のミリ当量数(meq/g)としては、0.3～4.5の範囲内がより好ましく、0.3～4.0の範囲内がさらに好ましく、0.4～3.5の範囲内がとりわけ好ましく、0.4～3.0の範囲内が最も好ましい。このカルボキシル基のミリ当量数が大きくなるとスラップ保持性が低下傾向となり、他方、小さくなると初期の分散性が低下傾向となる。尚、構成単位(ⅠⅠ)の含有比率の上限は、重合体(A)に含まれるカルボキシル基を未中和型に換算した時のカルボキシル基のミリ当量数が上記範囲となる様に設定すればよい。

【0022】尚、重合体(A)において、不飽和カルボン酸系単量体(b)由来のカルボキシル基を有する構成単位(ⅠⅠ)以外に、その他のカルボキシル基を含有する構成単位を含んでいてもよいことから、重合体(A)及び重合体(C)に含まれる上記カルボキシル基のミリ当量数は、構成単位(ⅠⅠ)に由来する場合に限られない。

【0023】重合体(A)は、例えば、構成単位(Ⅰ)を与える不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)及び構成単位(ⅠⅠ)を与える不飽和カルボン酸系単量体(b)を必須成分として含む単量体成分を共重合して製造することができるが、これに限定さ

れない。例えば、単量体(a)の代わりに、アルキレンオキシドを付加する前の単量体、すなわち3-メチル-3-ブテン-1-オール等の不飽和アルコールを用い、これを重合開始剤の存在下で単量体(b)と共重合させた後(必要に応じ、これらの単量体と共重合可能なその他の単量体をさらに共重合させてもよい)、アルキレンオキシドを平均1～500モル付加する方法によっても得ることができる。

【0024】前記一般式(1)において、オキシアルキレン基R<sup>1</sup>Oの炭素原子数としては、2～18の範囲が適当であるが、2～8の範囲が好ましく、2～4の範囲がより好ましい。又、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ステレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。尚、親水性と疎水性のバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、50モル％以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90モル％以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましく、95モル％以上がオキシエチレン基であることがとりわけ好ましい。

【0025】前記一般式(1)において、オキシアルキレン基の平均付加モル数mは、1～500であることが適当である。好ましくは2～500、より好ましくは5～500、さらに好ましくは10～500、とりわけ好ましくは15～500、最も好ましくは20～300である。この平均付加モル数が小さいほど、得られる重合体の親水性が低下して分散性能が低下する傾向があり、一方、500を超えると、共重合反応性が低下する傾向となる。

【0026】前記一般式(1)において、R<sup>2</sup>は水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基であればよく、この炭素原子数1～30の炭化水素基として具体的には、炭素原子数1～30のアルキル基(脂肪族アルキル基又は脂環族アルキル基)、炭素原子数6～30のフェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、(アルキル)フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基等が挙げられるが、炭化水素基の炭素原子数が増大するに従って疎水性が大きくなり、分散性が低下するため、R<sup>2</sup>が炭化水素基の場合の炭素原子数としては、1～22が好ましく、1～18がより好ましく、1～12がさらに好ましく、1～4がとりわけ好ましく、R<sup>2</sup>が水素原子の場合が最も好ましい。

【0027】前記一般式(1)において、Yで示されるアルケニル基の炭素原子数としては、5～8の範囲が適当であるが、炭素原子数5のアルケニル基が好ましく、前記一般式(3)で表わされる炭素原子数5のアルケニル基がとりわけ好ましい。具体的には、3-メチル-3

ーブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、1,1-ジメチル-2-ブテニル基等が挙げられるが、3-メチル-3-ブテニル基が好ましい。

【0028】前記一般式(1)で示される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)は、例えば、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-2-ブテン-1-オール等の不飽和アルコールにアルキノキシドを1~500モル付加して製造することができるが、具体的には、(ポリ)エチレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル；等が挙げられる。本発明では、構成単位(1)を与える単量体(a)として、これらの1種を単独で使用できるほか、2種以上を併用することができる。

【0029】本発明で用いられる不飽和カルボン酸系単量体(b)としては、一般式(2)で表わされる構成単位(11)を与える単量体が好ましく、その具体例としては、不飽和モノカルボン酸系単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられ、不飽和ジカルボン酸系単量体として、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、又はこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が、さらにこれらの無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。中でも不飽和カルボン酸系単量体(b)として(メタ)アクリル酸及びこれらの塩、マレイン酸及びこれらの塩、無水マレイン酸からなる群より選ばれる1種以上の単量体を必須とするのが好ましく、特に硬化遅延性を小さくするためには、(メタ)アクリル酸又はその塩を必須とするのが好ましく、アクリル酸又はその塩を必須とするのがとりわけ好ましい。尚、これら単量体(b)は、2種類以上併用しても良い。

【0030】重化合物(A)において、必須の構成単位を与える単量体成分以外に、その他の共重合可能な単量体として構成単位(111)を与える単量体(c)を用いることができる。

【0031】構成単位(111)を与える単量体(c)は、単量体(a)及び/又は単量体(b)と共重合可能な単量体であり、単量体(c)として具体的には、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1~30のアルコールとのハーフエステル、ジエステル類；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1~30のアミンとのハーフアミド、ジアミド類；前記アルコールやアミンに炭素原子数2~18のアルキノキシドを1~500モル付加させたアルキル(ポリ)アルキレン

グリコールと前記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル類；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数2~18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~500のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート、等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1~30のアルコールとのエステル類；炭素原子数1~30のアルコールに炭素原子数2~18のアルキノキシドを1~500モル付加させたアルコキシ(ポリ)アルキレングリコールと(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類とのエステル類；(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート等の、(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類への炭素原子数2~18のアルキノキシドの1~500モル付加物；マレアミド酸と炭素原子数2~18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~500のポリアルキレングリコールとのハーフアミド類；トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等の二官能(メタ)アクリレート類；トリエチレングリコールジマレレート、ポリエチレングリコールジマレレート等の(ポリ)アルキレングリコールジマレレート類；ビニルスルホネート、(メタ)アリルスルホネート、2-(メタ)アクリロキシエチルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-(メタ)アクリロキシプロピルスルホネート、(メタ)アクリルアミドメチルスルホン酸、(メタ)アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；メチル(メタ)アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1~30のアミンとのアミド類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン等のビニル芳香族類；1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリル



ト、1、5ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1、8ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート等のアルカンジオールモノ(メタ)アクリレート類；ブタジエン、イソブレン、2-メチル-1、3-ブタジエン、2-クロル-1、3-ブタジエン等のジエン類；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；(メタ)アクリロニリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニリル等の不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリシマレート等のシマレート類；(メタ)アリルアルコール、グリシジル(メタ)アリルエーテル等のアリル類；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の不飽和アミノ化合物類；トキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、等のビニルエーテル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス-(プロピルアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(ジプロピレンアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-1(プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-1(プロピル-3-メタクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(1-プロピル-3-メタクリレート)等のシロキサン誘導体；等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0032】本発明における、「重合体(A)」に含まれるカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数( $\text{meq/g}$ )と $\frac{1}{2}$ とは、重合体(A)が塩を形成する場合を考慮したものであり、酸の場合と塩を形成した場合の計算方法を以下に挙げる。尚、以下の計算では、構成単位(11)由来のカルボキシル基のみを例示しているが、カルボキシル基を含有するその他の構成単位を含む場合にはこれもカルボキシル基のミリ当量数に含めなければならない。

【0033】（計算例1）：単量体（b）としてアクリル酸を用い、単量体（a）／単量体（b）＝90／10（重量％）の組成比の共重合体が得られた場合、アクリル酸の分子量は72であるので、単量体（b）に由来す

るカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq/g) =

【0034】〔計算例2〕：単量体（b）としてアクリル酸ナトリウムを用い、単量体（a）／単量体（b）＝80／20（重量％）の組成比の共重合体が得られた場合、アクリル酸ナトリウムの分子量は94、アクリル酸の分子量は72であるので、単量体（b）に由来するカルボキシ基を末中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシ基のミリ当量数（meq/g）＝（0.2×72/94）／（0.8÷0.2×72/94）／7.2×1000＝2.23となる。尚、重合時にはアクリル酸を用い、重合後にアクリル酸に由来するカルボキシ基を水酸化ナトリウムで完全に中和した場合は、この計算例と同様となる。

【0035】〔計算例3〕単量体 (b) としてマレイン酸を用い、単量体 (a)／単量体 (b) = 90／10 (重量%) の組成比で重合した場合、マレイン酸の分子量は116であり、かつ、マレイン酸は1分子中に2個のカルボキシ基を有する2価の酸であるので、単量体 (b) 由来するカルボキシ基を末中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシ基のミリ当量数 ( $m eq/g$ ) =  $0.1 / (0.9 + 0.1) \times (116 / 2) \times 1000 = 1.72$ となる。

【0036】尚、重合体(A)に含まれるカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)は、前記の様な単量体に基づいた計算法で算出する以外に、該重合体のカルボキシル基の対イオンの種類を考慮した上で、該重合体の酸価を測定することによって算出することができ、

【0037】本発明の重合体（A）を得るには、重合開始剤を用いて前記単体成分を共重合させたい。共重合は、溶液重合や塊状重合などの公知の方法で行うことができる。溶液重合は回分式でも連続式でも行うことができ、その際に使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族炭化水素；脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルセロソル等のトン化合物；トリアシロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物等が挙げられるが、原料単体及び得られる重合体の溶解性から、水及び炭素数1～4の脂肪アルコールよりも群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましく、その中でも水は溶媒に用いるのが、脱溶剤工程を省略できる点で特に好ましい。

【0038】水溶液重合を行なう場合は、ラジカル重合開始剤として、水溶性の重合開始剤、たとえば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；2,2'-アゾビス-2-メチ

ルプロヒオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、  
2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イ  
ル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-  
カルバモイルアゾイソプロチオニトリル等のアゾニトリル  
化合物等の水溶性アゾ系開始剤等が使用され、この際、  
亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタ  
二亜硫酸塩、次亜硫酸ナトリウム、モル塩等のFe  
(11)塩、ヒドロキシメタンサルフィン酸ナトリウム  
二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-  
アスコルビン酸(塩)、エリソルビン酸(塩)等の促進  
剤を併用することもできる。中でも、過酸化水素とL-  
アスコルビン酸(塩)等の促進剤との組み合わせが好ま  
しい。

【0039】又、低級アルコール、芳香族或いは脂肪族  
炭化水素、エステル化合物、或いはケトン化合物を溶媒  
とする溶液重合には、ベンゾイルパーオキシド、ラウロ  
イルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオ  
キシド；t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハ  
イドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビ  
スイソプロチオニトリル等のアゾ化合物、等がラジカル重  
合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進  
剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコ  
ール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々のラジカル重  
合開始剤或いはラジカル重合開始剤と促進剤の組み合わ  
せの中から適宜選択して用いることができる。

【0040】塊状重合は、ラジカル重合開始剤としてベン  
ゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナト  
リウムパーオキシド等のパーオキシド；t-ブチルハ  
イドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハ  
イドロパーオキシド；アゾビスイソプロチオニトリル等  
のアゾ化合物等を用い、50〜200℃の温度範囲内で行  
われる。

【0041】又、重合体(A)の分子量調整のため、連鎖  
移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、  
メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコ  
ール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプト  
プロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクテ  
ル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、2-メルカ  
プトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤を用い  
ることができ、2種類以上の連鎖移動剤の併用も可能で  
ある。さらに、重合体(A)の分子量調整のためには、  
単量体(c)として(メタ)アリルスルホン酸(塩)類  
等の連鎖移動性の高い単量体を用いることも有効であ  
る。

【0042】このようにして得られた重合体(A)は、  
そのままセメント混和剤の主成分として用いられる  
が、必要に応じて、さらにアルカリ性物質で中和して用  
いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価  
金属又は二価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩；アン  
モニア；有機アミン；等が好ましいものとして挙げられ

る。また、反応終了後、必要ならば濃度調整を行うこと  
もできる。

【0043】重合体(A)の重量平均分子量は、ゲルパ  
ーミエーションクロマトグラフィー(以下「GPC」と  
呼ぶ)によるポリエチレングリコール換算で1,000  
〜500,000の範囲が適当であるが、5,000〜  
300,000の範囲が好ましく、10,000〜15  
0,000の範囲がより好ましい。このような重量平均  
分子量の範囲を選ぶことで、より高い分散性を発揮す  
るセメント混和剤が得られる。

【0044】本発明で用いられる、分子中にスルホン酸  
基を有するスルホン酸系分散剤(B)は、主にスルホン  
酸基によってもたらされる静電的反発によりセメントに  
対する分散性を発現する分散剤であって、公知の各種ス  
ルホン酸系分散剤を用いることができ、分子中に芳香族  
基を有する化合物であることが好ましい。具体的には、  
ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、メチル  
ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、アント  
ラセンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等のポリアル  
キラルスルホン酸塩系；メラミンスルホン酸ホルムアル  
デヒド縮合物等のメラミンホルマリン樹脂スルホン酸  
塩系；アミノアルキルスルホン酸-フェノールホルムアル  
デヒド縮合物等の芳香族アミノスルホン酸塩系；  
リグニンスルホン酸塩、変成リグニンスルホン酸塩  
等のリグニンスルホン酸塩系；ポリスチレンスルホン酸  
塩系；等の各種スルホン酸系分散剤が挙げられる。尚、  
低減水率のコンクリートの場合にはリグニンスルホン酸  
塩系の分散剤が好適に用いられ、一方、より高い減水性  
能が要求される高減水率のコンクリートの場合には、ポ  
リアルキラルスルホン酸塩系、メラミンホルマリン樹  
脂スルホン酸塩系、芳香族アミノスルホン酸塩系、  
ポリスチレンスルホン酸塩系等の分散剤が好適に用いら  
れる。

【0045】重合体(A)と分子中にスルホン酸基を有  
するスルホン酸系分散剤(B)との比率、即ち固形分換  
算での配合割合(重量%)は、併用する重合体(A)と  
分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤  
(B)との性能バランスによって最適な比率は異なる  
が、1〜99/99〜1の範囲が好ましく、5〜95/  
95〜5の範囲がより好ましく、10〜90/90〜1  
0の範囲がより好ましい。尚、2種類以上の重合体  
(A)あるいは2種類以上の分子中にスルホン酸基を有  
するスルホン酸系分散剤(B)を併用してもよい。

【0046】本発明のセメント混和剤は、重合体(A)  
と分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤  
(B)とを必須成分として含むものであるが、水溶液の  
形態でそのままセメント混和剤の主成分として使用し  
ても良いし、あるいは、乾燥させて粉体化して使用して  
も良い。

【0047】本発明のセメント混和剤は、各種水硬性材

料、すなわち、セメントや、石膏等のセメント以外の水硬性材料に用いることができる。そして、水硬性材料と水と本発明のセメント混和剤とを含有し、さらに必要に応じて細骨材（砂等）や粗骨材（砕石等）を含む水硬性組成物の具体例としては、セメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスター等が挙げられる。

【0048】前記例示の水硬性組成物の中では、水硬性材料としてセメントを使用するセメント組成物が最も一般的であり、そのような本発明のセメント組成物は、前記本発明のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含んでなる。

【0049】本発明のセメント組成物において使用されるセメントとしては、特に限定はない。たとえば、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中腐蝕、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ピーライト含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固着材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント）等が挙げられ、さらに、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加しても良い。又、骨材として、砂利、砕石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハイアルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

【0050】本発明のセメント組成物においては、その1 $\text{m}^3$ あたりの単位水量、セメント使用量及び水/セメント比にはとりたてて制限はなく、単位水量100～185 $\text{kg}/\text{m}^3$ 、使用セメント量250～800 $\text{kg}/\text{m}^3$ 、水/セメント比（重量比）＝0.1～0.7、好ましくは単位水量120～175 $\text{kg}/\text{m}^3$ 、使用セメント量270～800 $\text{kg}/\text{m}^3$ 、水/セメント比（重量比）＝0.2～0.65が推奨され、貧配合～高配合まで幅広く使用可能であり、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が300 $\text{kg}/\text{m}^3$ 以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

【0051】本発明のセメント組成物における本発明のセメント混和剤の配合割合については、特に限定はないが、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、固形分換算でセメント重量の0.1～5.0%、好ましくは0.02～2.0%、より好ましくは0.05～1.0%となる比率の量を添加すれば良い。この添加により、単位水量の低減、強度の増

大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果もたらされる。上記配合割合が0.01%未満では性能に不十分であり、逆に5.0%を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

【0052】また、本発明のセメント組成物は、コンクリート2次製品用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり、さらに、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有効である。

【0053】さらに、本発明のセメント組成物は、以下の（1）～（20）に例示するような他の公知のセメント添加剤（材）を含有することができる。

（1）水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合物；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の多糖類のアルキル化もしくはヒドロキシアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8～40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造として含有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；醇母グルカンやキサンタンガム、 $\beta$ -1,3-グルカン類（直鎖状、分岐鎖状）の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物発酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化化合物等。

（2）高分子エマルジョン：（メタ）アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合物等。

（3）遅延剤：グルコン酸、グルコヘプタ酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩基のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アビトース、リボース、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ

糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；非弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチレンジン-1, 1-ジオホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

(4) 早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；半酸及び半酸カルシウム等の半酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

(5) 鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

(6) 油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

(7) 脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

(8) 脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレート、天然ワックス等。

(9) オキシアルキレン系消泡剤：(ポリ)オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；エチレングリコールヘプタールエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテル、炭素原子数12〜14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の(ポリ)オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等の(ポリ)オキシアルキレン(アルキル)アリールエーテル類；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシル-2, 5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；エチレングリコールオレイン酸エステル、エチレングリコールラウリン酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポ

リオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の(ポリ)オキシアルキレンアルキル(アリール)エーテル硫酸エステル塩類；(ポリ)オキシエチレンステアリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリンアミン等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

(10) アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

(11) アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

(12) リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

(13) 金属石鹸系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

(14) シリコン系消泡剤：ジメチルシリコーン油、シリコーンペースト、シリコーンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン(ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン)、フルオロシリコーン油等。

(15) A E剤：樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS(アルキルベンゼンスルホン酸)、LAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸)、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホネート等。

(16) その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6〜30個の炭素原子を有する脂肪酸1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6〜30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタンの分子内に6〜30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6〜30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6〜30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6〜30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有してよい、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

(17) 防水剤：脂肪酸(塩)、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス

等。

(18) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

(19) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

(20) 膨張材：エトリンガイト系、石炭系等。

【0054】その他の公知のセメント添加剤（材）としては、たとえば、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることができる。尚、上記公知のセメント添加剤（材）は、複数の併用も可能である。

【0055】本発明のセメント組成物において、セメント及び水以外の成分についての特に好適な実施形態としては、次の1)～4)が挙げられる。

【0056】1) ①本発明のセメント凝和剤、②オキシアルケン系消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、②のオキシアルケン系消泡剤の配合重量比としては、①のセメント凝和剤に対して0.001～10重量%の範囲が好ましい。

【0057】2) ①本発明のセメント凝和剤、③材料分離低減剤の2成分を必須とする組み合わせ。材料分離低減剤としては、非イオン性セルロースエーテル類等の各種増粘剤、部分構造として炭素数4～30の炭化水素鎖からなる疎水性置換基と炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルケン鎖とを有する化合物等が使用可能である。尚、①のセメント凝和剤と③の材料分離低減剤との配合重量比としては、10/90～99.99/0.01の範囲が好ましく、50/50～99.9/0.1の範囲がより好ましい。この組み合わせからなるセメント組成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフベリング材として好適である。

【0058】3) ①本発明のセメント凝和剤、④遅延剤の2成分を必須とする組み合わせ。遅延剤としては、グルコン酸（塩）、クエン酸（塩）等のオキシカルボン酸類、グルコース等の糖類、ソルビトール等の糖アルコール類、アミノリ（メチレンホスホン酸）等のホスホン酸類等が使用可能である。尚、①のセメント凝和剤と④の遅延剤との配合重量比としては、50/50～99.9/0.1の範囲が好ましく、70/30～99/1の範囲がより好ましい。

【0059】4) ①本発明のセメント凝和剤、⑤促進剤の2成分を必須とする組み合わせ。促進剤としては、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩類、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物類、チオ硫酸塩、干酸及び干酸カルシウム等の干酸塩類等が使用可能である。尚、①のセメント凝和剤と⑤の促進剤との配合重量比としては、10/90～99.9/0.1の範囲が好ましく、20/80～99/1の範囲がより好ましい。

【0060】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。尚、例中、特にこたりのない限り、「%」は重量%を、「部」は重量部を表するものとする。

【0061】<重量平均分子量測定条件>

機種：Waters LCM1

検出器：示差屈折計（RI）検出器（Waters 410）

溶離液：種類 0.05M酢酸ナトリウム、アセトニトリル/イオン交換水溶液=40/60（vol%）、酢酸でpH6.0に調整

流量 0.6ml/分

カラム：種類 東ソー（株）製、TSK-GEL G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL+GUARD COLUMN

各 7.8×300mm、8.0×40mm

温度 40℃

検量線：ポリエチレングリコール基準

<製造例1>温度計、攪拌機、滴下ロー、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水1291部、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを平均50モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル1812部、マレイン酸188部を仕込み、攪拌下反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で260℃に昇温した。NC-32W（日宝化学社製 2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミン塩酸塩の87%品）の15%水溶液50部を加え、7時間60℃に温度を維持し、さらに温度を80℃まで上昇後1時間攪拌して重合反応を完了させた。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、重量平均分子量27,000の重合体水溶液からなる本発明の重合体（A）に相当する重合体（A-1）を得た。又、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルとマレイン酸の残存量を液体クロマトグラフィー（LC）により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和ポリアルキレングリコールエーテルの重合率は90.0%、マレイン酸の重合率は90.1%であった。従って、其重合組成比は不飽和ポリアルキレングリコールエーテル/マレイン酸=87.5/12.5（重量%）=32.7/67.3（モル%）、未中和型重合体換算のカルボン酸量=1.62（meq/g）であった。

【0062】<製造例2>温度計、攪拌機、滴下ロー、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水72.26部、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル127.74部を仕込み、65℃に昇温した後、そこに過酸水

素 3.0% 水溶液 0.38 部を添加した。次に、アクリル酸 4.0% 水溶液 19.83 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、3-メルカプトプロピオン酸 0.35 部を 3 時間、L-アスコルビン酸 2.1% 水溶液 6.99 部を 3.5 時間かけて反応容器内に滴下した。その後、60 分間引き続いて 65℃ に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を 50℃ 以下に降温し水酸化ナトリウム 5.0% 水溶液 7.9、12 部で pH 7 になるように中和し、重量平均分子量 27,000 の重合体水溶液からなる本発明の重合体 (A) に相当する重合体 (A-2) を得た。又、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを 50 モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー (LC) により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和ポリアルキレングリコールエーテルの重合率は、7.8、4%、アクリル酸の重合率は 9.8、4% であった。従って、共重合組成比は不飽和ポリアルキレングリコールエーテル/アクリル酸 = 90.8/9.2 (重量%) = 2.8.8/71.2 (モル%)、未中和型重合体換算の炭素含量 = 1.00 (m e q / g) であった。

<スルホン酸系分散剤 (B)> 分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤 (B) は、下記の市販品を用いた。

(B-1) ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物：マイティ 150 (花王製)

(B-2) リグニンスルホン酸塩：ボゾリス No.8 (ボゾリス物産製)

<コンクリート試験>

(コンクリート組成物の調製) セメントとしてロット番号の異なる 3 種類 (A、B、C) の普通ポルトランドセメント (太平洋セメント社製)、細骨材として大井川水産産陸砂、粗骨材として青海産砕石、混練水として水道水を用い、下記の 2 種類の配合 A、配合 B でコンクリート組成物を調製した。尚、コンクリート組成物中の気泡がコンクリート組成物の流動性に及ぼす影響を避けるために、必要に応じて市販のオキシアルキレン系消泡剤を用い、空気量が  $1.0 \pm 0.3\%$  となる様に調整した。

(配合 A) セメント：320 kg/m<sup>3</sup>、水：176 kg/m<sup>3</sup>、細骨材：822 kg/m<sup>3</sup>、粗骨材：892 kg/m<sup>3</sup>、細骨材率 (細骨材/細骨材+粗骨材) (容積比)：4.8%、水/セメント比 (重量比) = 0.55

(配合 B) セメント：463 kg/m<sup>3</sup>、水：185 kg/m<sup>3</sup>、細骨材：722 kg/m<sup>3</sup>、粗骨材：884 kg/m<sup>3</sup>、細骨材率 (細骨材/細骨材+粗骨材) (容積比)：4.5%、水/セメント比 (重量比) = 0.40

上記条件下に強制練りミキサーを用いて混練時間 2 分間でコンクリートを製造し、スランブ値、フロー値及び空

気量を測定した。尚、スランブ値、フロー値及び空気量の測定は、日本工業規格 (JIS-A-1101、1128) に準拠して行った。尚、表中の重合体 (A) 及び/又はスルホン酸系分散剤 (B) の添加量は、セメントに対する固形分の重量%を示し、配合 A ではスランブ値が 18 cm になる添加量で比較し、配合 B ではフロー値が  $600 \pm 50$  mm になる添加量で比較した。試験結果を表 1 に示す。

{0063}

{表 1}

区分	モルタル配合	配合	添加量(wt%)		配合比(質量比)		スランジュ値(cm)			フロー値(mm)		
			重合体分散剤(A)	分散剤(B)	合計	重合体分散剤(A)	分散剤(B)	セメント	セメント	セメント	セメント	セメント
実施例1	配合A	A-1+B-1	0.10	0.10	0.20	50.0%	50.0%	18.5	18.0	19.1	320	315
実施例2	配合A	A-2+B-1	0.06	0.10	0.16	37.5%	62.5%	18.0	17.2	18.5	309	283
実施例3	配合A	A-1+B-2	0.10	0.08	0.18	55.6%	44.4%	18.4	17.8	19.3	323	355
実施例4	配合A	A-2+B-2	0.06	0.08	0.14	42.9%	57.1%	18.1	17.2	18.6	313	279
比較例1	配合A	A-1	0.12	-	0.12	-	-	18.7	17.2	20.5	325	288
比較例2	配合A	A-2	0.08	-	0.08	-	-	18.1	16.8	20.0	327	278
比較例3	配合A	A-1	-	0.35	0.35	-	-	18.3	18.1	18.5	316	305
比較例4	配合A	B-2	-	0.30	0.30	-	-	18.3	18.0	18.5	319	312
比較例5	配合B	A-1+B-1	0.12	0.20	0.32	37.5%	62.5%	-	-	-	640	595
比較例6	配合B	A-2+B-1	0.08	0.20	0.28	28.6%	71.4%	-	-	-	632	588
比較例7	配合B	A-1+B-2	0.13	0.20	0.33	39.4%	60.6%	-	-	-	625	578
比較例8	配合B	A-2+B-2	0.08	0.20	0.28	28.6%	71.4%	-	-	-	618	570
比較例9	配合B	A-1	0.15	-	0.15	-	-	-	-	-	625	550
比較例10	配合B	A-2	0.10	-	0.10	-	-	-	-	-	623	535
比較例11	配合B	B-1	-	0.70	0.70	-	-	-	-	-	603	593
比較例12	配合B	B-2	-	1.00	1.00	-	-	-	-	-	415	410
比較例13	配合B	B-2	-	-	-	-	-	-	-	-	410	422

\*

\* 表1から、重合体(A)に相当する重合体(A-1)あるいは(A-2)を単独で用いた場合は、添加量は少ないが、セメントのロットNo.による分散性の振れが大きく、他方、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤(B)に相当する分散剤(B-1)あるいは(B-2)を単独で用いた場合は、セメントのロットNo.による分散性の振れは小さいが、水/セメント比が低くなると急激に添加量が増加するかのいずれかであった。しかしながら、これらを配合して用いた実施例1〜8の何れにおいても、少ない添加量で十分な分散性が得られ、かつセメントのロットNo.による分散性の振れは小さく、安定した分散性能を発揮することができた。

【0064】

【発明の効果】本発明のセメント混和剤によれば、高い分散性能を有し、かつ、セメントのロットNo.によらず安定した分散性能を発揮することができる。

【0065】また、本発明のセメント混和剤を配合したセメント組成物によれば、優れた流動性を示し、品質管理上の問題を改善することができる。

Ｆターム(参考) 4G012 P831 P834 PC01 PC03 PC11